

$$\therefore \text{เศษส่วนของติเตรนต์ที่เติม} = \frac{9}{10} = 0.9$$

$$\begin{aligned} \text{จากสมการที่ 6.40 } L &= \frac{C_i}{1000\theta} [\lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0 + f(\lambda_{\text{Na}^+}^0 - \lambda_{\text{H}^+}^0)] \\ &= \frac{0.010}{1000 \times 1.0} [350 + 76 + 0.9(50 - 350)] \end{aligned}$$

$$\therefore \text{ค่าการนำไฟฟ้า} = 0.00156 \text{ โหมห์}$$

ที่จุดสมมูล (เติม NaOH = 10.0 ลบ.ซม.)

$$\begin{aligned} \text{จากสมการที่ 6.41 } L &= \frac{C_i}{1000\theta} (\lambda_{\text{Na}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0) \\ &= \frac{0.010}{1000 \times 1.0} (50 + 76) \end{aligned}$$

$$\therefore \text{ค่าการนำไฟฟ้า} = 0.00126 \text{ โหมห์}$$

เมื่อเติมติเตรนต์เกินจุดสมมูล (เติม NaOH = 11.0 ลบ.ซม.) เศษส่วนของติเตรนต์

$$\text{ที่เติมเกิน } (j) = \frac{11 - 10}{10} = 0.1$$

$$\begin{aligned} \text{จากสมการที่ 6.42 } L &= \frac{C_i}{1000\theta} [\lambda_{\text{Na}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0 + j(\lambda_{\text{Na}^+}^0 + \lambda_{\text{OH}^-}^0)] \\ &= \frac{0.010}{1000 \times 1.0} [50 + 76 + 0.1(50 + 198)] \end{aligned}$$

$$\therefore \text{ค่าการนำไฟฟ้า} = 0.00151 \text{ โหมห์}$$

วิธีที่ 2 ที่จุดเริ่มต้น การคำนวณทำได้แบบเดียวกับวิธีที่ 1 คือ พิจารณาจากสมการที่ 6.35 หรือ 6.39

เมื่อเติมติเตรนต์ก่อนถึงจุดสมมูล (เติม NaOH = 9 ลบ.ซม.) คำนวณหาความเข้มข้นของไฮออนต่าง ๆ ในสารละลายได้ดังนี้

$$\begin{aligned} C_{\text{H}^+} &= \frac{100 \times 0.010 - 9 \times 0.10}{109} \\ &= 9.17 \times 10^{-4} \text{ N} \end{aligned}$$

$$C_{Cl^-} = \frac{100 \times 0.01}{109}$$

$$= 9.17 \times 10^{-3} \text{ N}$$

$$C_{Na^+} = \frac{9 \times 0.1}{109}$$

$$= 8.26 \times 10^{-3} \text{ N}$$

จากสมการที่ 6.36

$$L = \frac{1}{1000 \times 1.0} [(9.17 \times 10^{-4} \times 350) + (8.26 \times 10^{-3} \times 50) + (9.17 \times 10^{-3} \times 76)]$$

$$= 0.00143 \text{ โหม้}$$

ค่าที่คำนวณได้เป็นค่าการนำไฟฟ้าที่วัดได้ในสารละลายที่ถูกติเตรต ณ ปริมาตรนั้น ๆ จึงต้องมีการแก้ไขค่าการนำไฟฟ้าให้เป็นค่า ณ ที่มีปริมาตรคงที่เท่าตอนเริ่มต้น
จากสมการที่ 6.33

$$L_{\text{actual}} = \left(\frac{V_s + V_T}{V_s} \right) L_{\text{obs}}$$

$$= \frac{100 + 9.0}{100} \times 0.00143$$

$$= 0.00156$$

ที่จุดสมมูล (เติม NaOH = 10.0 ลบ.ซม.)

สารละลายมีเพียงไอออน Na^+ และ Cl^-

$$C_{Na^+} = \frac{10.0 \times 0.10}{110}$$

$$= 9.09 \times 10^{-3}$$

$$C_{Cl^-} = \frac{100 \times 0.010}{110}$$

$$= 9.09 \times 10^{-3}$$

จากสมการที่ 6.37

$$L = \frac{1}{1000 \times 1.0} [9.09 \times 10^{-3} \times 50 + 9.09 \times 10^{-3} \times 76]$$

$$= 1.15 \times 10^{-3} \text{ โหม้}$$

แก้ไขค่าการนำไฟฟ้าให้ถูกต้องจากสมการที่ 6.33

$$\begin{aligned}L_{\text{actual}} &= \frac{100 + 10.0}{100} \times 1.15 \times 10^{-3} \\ &= 0.00126 \text{ โหมห์}\end{aligned}$$

เมื่อเติมติเตรนต์เกินจุดสมมูล (เติม NaOH = 11 ลบ.ซม.) คำนวณหาความเข้มข้นของไอออนต่าง ๆ ในสารละลายได้ดังนี้

$$\begin{aligned}C_{\text{Na}^+} &= \frac{11 \times 0.10}{111} \\ &= 9.91 \times 10^{-3}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}C_{\text{Cl}^-} &= \frac{100 \times 0.01}{111} \\ &= 9.01 \times 10^{-3}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}C_{\text{OH}^-} &= \frac{(11 - 10) \times 0.10}{111} \\ &= 9.01 \times 10^{-4}\end{aligned}$$

จากสมการที่ 6.38

$$\begin{aligned}L &= \frac{1}{1000 \times 1.0} [9.91 \times 10^{-3} \times 50 + 9.01 \times 10^{-3} \times 76 + 9.01 \times 10^{-4} \times 198] \\ &= 1.36 \times 10^{-3} \text{ โหมห์}\end{aligned}$$

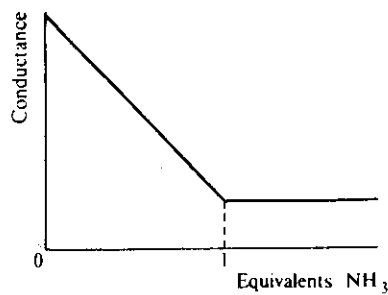
แก้ไขค่าการนำไฟฟ้าให้ถูกต้องจากสมการที่ 6.33

$$\begin{aligned}L &= \frac{100 + 11}{100} \times 1.36 \times 10^{-3} \\ &= 0.00151 \text{ โหมห์}\end{aligned}$$

จะเห็นได้ว่า การคำนวณโดยวิธีที่ 1 และ 2 ได้คำตอบเดียวกันจะใช้การคำนวณแบบใดก็ได้ เมื่อทำการคำนวณหลาย ๆ จุดที่เติมติเตรนต์จะทำให้สามารถสร้างกราฟของติเตรตหรือติเตรชันเคอร์ฟได้โดยมีกราฟลักษณะดังแสดงในรูปที่ 6.8

2. การติเตรตสารละลายกรดแก่ด้วยเบสอ่อน โดยอาศัยวิธีคอนดักโตเมตริก ติเตรชันทำให้สามารถทำการติเตรตสารละลายกรดแก่ด้วยเบสอ่อนได้ ซึ่งวิธีการติเตรต

แบบธรรมดาไม่สามารถทำได้ เพราะการเปลี่ยนแปลง pH ที่จุดสมมูลค่อยเป็นค่อยไป ความชันของกราฟมีน้อยทำให้หาอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสมไม่ได้ แต่วิธีคอนดักโตเมตริกทำได้ดี เพราะความชันของเคอร์ฟช่วงก่อนถึงจุดสมมูลและหลังจุดสมมูลมีความแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด ในช่วงก่อนถึงจุดสมมูลค่าการนำไฟฟ้าจะค่อย ๆ ลดลงเมื่อเติมดิเตรนต์ลงไป สารละลาย เนื่องจากกรดแก่ถูกสะเทิน เมื่อถึงจุดสมมูลแล้วทำการดิเตรตต่อไปพบว่าค่าการนำไฟฟ้าไม่เพิ่มขึ้นเนื่องจากเบสที่ใช้เป็นเบสอ่อนแตกตัวเป็นไอออนได้น้อย ตัวอย่างของการดิเตรตแบบนี้คือ การดิเตรตสารละลายกรดซัลฟูริกด้วยเบสแอมโมเนีย ลักษณะกราฟที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 6.9 จุดยุติที่เกิดขึ้นสามารถเห็นได้อย่างชัดเจน



รูปที่ 6.9 ดิเตรชันเคอร์ฟของการดิเตรตกรดซัลฟูริก (กรดแก่) ด้วยแอมโมเนีย (เบสอ่อน)

ตัวอย่างที่ 6.15 สารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้น 0.010 N จำนวน 100 ลบ.ซม. ถูกดิเตรตด้วย NH_3 เข้มข้น 0.10 N จงคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายเมื่อเติมดิเตรนต์ NH_3 เท่ากับ 0, 9, 10 และ 11 ลบ.ซม. กำหนดให้เซลล์มีค่าคงที่เท่ากับ 1.2 cm^{-1}

วิธีทำ จากตารางที่ 6.3 หาค่าการนำไฟฟ้าสมมูลเมื่อเจือจางถึงที่สุดของไอออนต่าง ๆ ได้ดังนี้

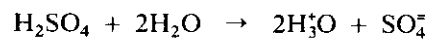
$$\lambda_{\text{H}^+}^0 = 349.8$$

$$\lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^0 = \frac{1}{2} \times 160 = 80$$

$$\lambda_{\text{OH}^-}^0 = 198.6$$

$$\lambda_{\text{NH}_4^+}^0 = 73.4$$

การคำนวณในที่นี้ต้องใช้สมมติฐานว่า กรดซัลฟูริกเป็นกรดแก่ที่สามารถแตกตัวให้ H^+ ตัวที่ 1 และตัวที่ 2 ได้ 100%



พิจารณาจุดเริ่มต้น

ความเข้มข้นของไอออนต่าง ๆ มีค่าดังนี้

$$C_{H^+} = 0.010 \text{ N}$$

$$C_{SO_4^{2-}} = 0.010 \text{ N}$$

จากสมการลักษณะเดียวกับสมการที่ 6.39

$$\begin{aligned} L &= \frac{C_i}{1000 \theta} [\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{SO_4^{2-}}^0] \\ &= \frac{0.010}{1000 \times 1.2} [349.8 + 80] \\ &= 3.58 \times 10^{-3} \text{ โหมห์} \end{aligned}$$

เมื่อเติมดิเตรนต์ 9 ลบ.ซม.

ดิเตรนต์ที่ต้องเติมจนถึงจุดสมมูลพอดีคือ 10 ลบ.ซม.

$$\therefore \text{เศษส่วนของดิเตรนต์ที่เติม (f)} = \frac{9}{10} = 0.9$$

จากสมการลักษณะเดียวกับสมการที่ 6.40

$$\begin{aligned} L &= \frac{C_i}{1000 \theta} [\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{SO_4^{2-}}^0 + f(\lambda_{NH_4^+}^0 - \lambda_{H^+}^0)] \\ &= \frac{0.010}{1000 \times 1.2} [349.8 + 80 + 0.9(73.4 - 349.8)] \\ &= 1.51 \times 10^{-3} \text{ โหมห์} \end{aligned}$$

เมื่อเติมดิเตรนต์ 10 ลบ.ซม. (จุดสมมูล)

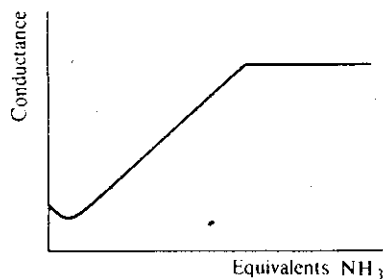
ในสารละลายประกอบด้วยไอออน NH_4^+ และ SO_4^{2-} เท่านั้น

จากสมการลักษณะเดียวกับสมการที่ 6.41

$$\begin{aligned} L &= \frac{C_i}{1000 \theta} [\lambda_{NH_4^+}^0 + \lambda_{SO_4^{2-}}^0] \\ &= \frac{0.010}{1000 \times 1.2} [73.4 + 80] \\ &= 1.28 \times 10^{-3} \text{ โหมห์} \end{aligned}$$

เมื่อเติมติเตรนต์ 11 ลบ.ซม. ในสารละลายประกอบด้วยไอออน NH_4^+ และ SO_4^{2-} ที่มีความเข้มข้นเท่ากับตอนเริ่มต้น คือ 0.010 N เพราะ NH_4OH (หรือ NH_3) ที่เติมเกินลงไป 1 ลบ.ซม. จะไม่แตกตัว การคำนวณทำได้เช่นเดียวกับที่จุดสมมูล ได้ค่าการนำไฟฟ้าคงที่เท่ากับ 1.28×10^{-3} โหมห์ ทุก ๆ จุดที่เติมติเตรนต์เกินจุดสมมูล ลักษณะกราฟที่ได้จึงเป็นไปตามที่แสดงในรูปที่ 6.9

3. การติเตรตสารละลายกรดอ่อนด้วยเบสอ่อน สารละลายกรดอ่อนที่ถูกติเตรตสามารถแตกตัวได้น้อย ดังนั้น จึงมีความสามารถในการนำไฟฟ้าในตอนเริ่มต้นต่ำ เมื่อถูกติเตรตสารละลายจะเกิดผลิตภัณฑ์เป็นเกลือของกรดอ่อน เบสอ่อนที่สามารถแตกตัวได้ดี ดังนั้น ค่าการนำไฟฟ้าจึงค่อย ๆ เพิ่มขึ้น เมื่อถึงจุดสมมูลแล้วเติมติเตรนต์ต่อไปอีก ค่าการนำไฟฟ้าจะคงที่ไม่เปลี่ยนแปลง ทั้งนี้ เพราะติเตรนต์คือ เบสอ่อนที่แตกตัวได้น้อยมาก ลักษณะกราฟที่ได้จึงมีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 6.10 กราฟที่ได้จะมีรูปร่างลักษณะความชันอย่างไรขึ้นอยู่กับความเข้มข้นและค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดอ่อนที่ถูกติเตรต



รูปที่ 6.10 ติเตรชันเคอร์ฟของการติเตรตกรดอะซิติกเข้มข้น 0.002 N ด้วย 0.10 N NH_3

จากกราฟที่แสดงในรูปที่ 6.10 พบว่า ตรงช่วงแรก ๆ ของการติเตรตค่าการนำไฟฟ้าไม่เพิ่มขึ้นตามที่กล่าวไว้ แต่กลับมีค่าลดลงก่อนแล้วจึงค่อยเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เพราะเมื่อเริ่มต้นค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายเกิดเนื่องจากกรดอะซิติก (CH_3COOH) แตกตัวให้ CH_3COO^- และ H_3O^+ ซึ่งส่วนที่แตกตัวนี้สามารถนำไฟฟ้าได้ เมื่อเติมติเตรนต์ NH_3 มีผลทำให้เกิดเกลือ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ซึ่งแตกตัวเป็น CH_3COO^- และ NH_4^+ แสดงว่าเกิด NH_4^+ แทน H_3O^+ เนื่องจาก NH_4^+ นำไฟฟ้าได้เร็วกว่า H_3O^+ จึงทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลงในช่วงแรก ๆ

แต่เมื่อเติมดิเตรนต์ไปมากพอค่าการนำไฟฟ้าจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้น เพราะในสารละลายมี CH_3COO^- และ NH_4^+ เพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ในขณะที่ H_2O ยังคงมีอยู่เท่ากับความสามารถของการแตกตัวของกรดอะซิติก พิจารณาจากการคำนวณตามทฤษฎีจะทำให้เห็นได้ชัดและเข้าใจง่ายขึ้น ดังตัวอย่างการคำนวณข้างล่างนี้

ตัวอย่างที่ 6.18 สารละลายกรดอะซิติกเข้มข้น 0.002 N จำนวน 100 ลบ.ซม. ถูกดิเตรตด้วย NH_3 เข้มข้น 0.10 N จงคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายเมื่อเติมดิเตรนต์ 0, 0.05, 0.1, 0.5, 2.0, 2.5 และ 3 ลบ.ซม. กำหนดให้เซลล์ที่ใช้มีค่าคงที่เท่ากับ 1.5 cm^{-1}

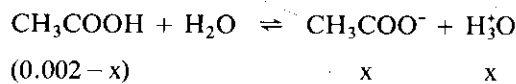
วิธีทำ จากตารางที่ 6.3 หาค่าการนำไฟฟ้าสมมูลเมื่อเจือจางถึงที่สุดของไอออนต่าง ๆ ได้ดังนี้

$$\begin{aligned}\lambda_{\text{H}^+}^0 &= 349.8 \\ \lambda_{\text{NH}_4^+}^0 &= 73.4 \\ \lambda_{\text{OH}^-}^0 &= 198.6 \\ \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 &= 41\end{aligned}$$

ค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดอะซิติก $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$

ค่าคงที่ของการแตกตัวของแอมโมเนีย $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

ที่จุดเริ่มต้น กรดอะซิติกสามารถแตกตัวให้ CH_3COO^- และ H_3O^+ ดังนี้



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{(0.002 - x)}$$

$$\therefore x = 1.78 \times 10^{-4}$$

นั่นคือ $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.78 \times 10^{-4} \text{ M}$

$$L = \frac{1}{1000 \theta} [C_{\text{H}^+} \lambda_{\text{H}^+} + C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}]$$

$$\therefore L = \frac{1.78 \times 10^{-4}}{1000 \times 1.5} [349.8 + 41]$$

$$L = 4.64 \times 10^{-5} \text{ โหมห์}$$

เมื่อเติมติเตรนต์ 0.05 ลบ.ชม.

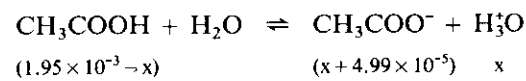
$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}] &= \frac{0.002 \times 100 - 0.05 \times 0.10}{100.05} \\ &= 1.95 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COONH}_4] &= \frac{0.05 \times 0.1}{100.05} \\ &= 4.99 \times 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

เกลือ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ แยกตัวได้หมด

$$\therefore [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{NH}_4^+] = 4.99 \times 10^{-5} \text{ M}$$

แต่ $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ จะมาจากการแตกตัวของกรด CH_3COOH ด้วย



$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x + 4.99 \times 10^{-5})(x)}{(1.95 \times 10^{-3} - x)}$$

$$x = 1.40 \times 10^{-4}$$

\therefore ในสารละลายจะมีความเข้มข้นของไอออนต่าง ๆ ดังนี้

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.40 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+] = 4.99 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1.40 \times 10^{-4} + 4.99 \times 10^{-5} = 1.90 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} L &= \frac{1}{1000 \theta} [C_{\text{H}^+} \lambda_{\text{H}^+} + C_{\text{NH}_4^+} \lambda_{\text{NH}_4^+} + C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}] \\ &= \frac{1}{1000 \times 1.5} [1.40 \times 10^{-4} \times 349.8 + 4.99 \times 10^{-5} \times 73.4 + 1.90 \times 10^{-4} \times 41] \\ &= \frac{1}{1000 \times 1.5} [4.90 \times 10^{-2} + 3.66 \times 10^{-3} + 7.79 \times 10^{-3}] \end{aligned}$$

$$L = 4.03 \times 10^{-5} \text{ โหมห์}$$

จะเห็นได้ว่า ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายลดลง

เมื่อเติมติเตรนต์ 0.1 ลบ.ชม. จะมีความเข้มข้นต่าง ๆ ดังนี้

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0.002 \times 100 - 0.1 \times 0.1}{100.1}$$

$$= 1.90 \times 10^{-3} \text{ M}$$

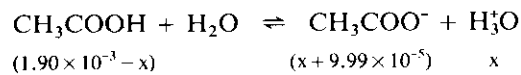
$$[\text{CH}_3\text{COONH}_4] = \frac{0.1 \times 0.1}{100.1}$$

$$= 9.99 \times 10^{-5} \text{ M}$$

เกลือ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ แยกตัวได้หมด

$$\therefore [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{NH}_4^+] = 9.99 \times 10^{-5} \text{ M}$$

แต่มี $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ มาจากการแตกตัวของกรดที่เหลือนด้วย



$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x + 9.99 \times 10^{-5})(x)}{(1.90 \times 10^{-3} - x)}$$

$$x = 1.35 \times 10^{-4}$$

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.35 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+] = 9.99 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 9.99 \times 10^{-5} + 1.35 \times 10^{-4}$$

$$= 2.35 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$L = \frac{1}{1000 \times 1.5} [1.35 \times 10^{-4} \times 349.8 + 9.99 \times 10^{-5} \times 73.4 + 2.35 \times 10^{-4} \times 41]$$

$$= \frac{1}{1000 \times 1.5} [4.72 \times 10^{-2} + 7.33 \times 10^{-3} + 9.64 \times 10^{-3}]$$

$$L = 4.28 \times 10^{-5} \text{ โมล}$$

เมื่อเติมติเตรนต์ 0.5 ลบ.ชม.

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0.002 \times 100 - 0.5 \times 0.1}{100.5}$$

$$= 1.49 \times 10^{-3} \text{ M}$$

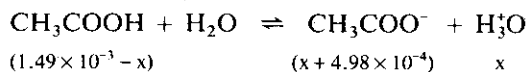
$$[\text{CH}_3\text{COONH}_4] = \frac{0.5 \times 0.1}{100.5}$$

$$= 4.98 \times 10^{-4} \text{ M}$$

เกลือ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ แยกตัวได้หมด

$$\therefore [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{NH}_4^+] = 4.98 \times 10^{-4} \text{ M}$$

แต่มี $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ มาจากการแตกตัวของกรดที่เหลือด้วย



$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x + 4.98 \times 10^{-4})(x)}{(1.49 \times 10^{-3} - x)}$$

$$\therefore x = 4.76 \times 10^{-5}$$

นั่นคือ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$

$$[\text{NH}_4^+] = 4.98 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 4.76 \times 10^{-5} + 4.98 \times 10^{-4} = 5.46 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\therefore L = \frac{1}{1000 \times 1.5} [(4.76 \times 10^{-5} \times 349.8 + 4.98 \times 10^{-4} \times 73.4 + 5.46 \times 10^{-4} \times 41)]$$

$$= \frac{1}{1000 \times 1.5} [1.67 \times 10^{-2} + 3.66 \times 10^{-2} + 2.24 \times 10^{-2}]$$

$$L = 5.05 \times 10^{-5} \text{ โหมห์}$$

ค่าการนำไฟฟ้าจะลดลงในตอนแรกเมื่อเติมดิเตรนต์ลงไปเพียงเล็กน้อย หลังจากนั้นเมื่อเติมดิเตรนต์ต่อไปอีก ค่าการนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จนถึงจุดสมมูล

เมื่อเติมดิเตรนต์ 2.0 ลบ.ซม. (จุดสมมูล)

ในสารละลายประกอบด้วยเกลือ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ เท่านั้น

$$\therefore \text{CH}_3\text{COONH}_4 = \frac{0.1 \times 2.0}{102}$$

$$= 1.96 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{NH}_4^+] = 1.96 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$L = \frac{1}{1000 \times 1.5} [C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + C_{\text{NH}_4^+} \lambda_{\text{NH}_4^+}]$$

$$= \frac{1}{1000 \times 1.5} [1.96 \times 10^{-3} \times 41 + 1.96 \times 10^{-3} \times 73.4]$$

$$L = 1.49 \times 10^{-4} \text{ โหมห์}$$

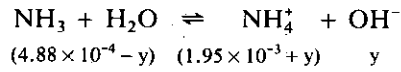
เมื่อเติมดิเตรนต์ 2.5 ลบ.ซม.

$$[\text{NH}_3] = \frac{0.1 \times 2.5 - 0.002 \times 100}{102.5}$$

$$= 4.88 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{NH}_4^+] &= \frac{0.002 \times 100}{102.5} \\ &= 1.95 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

NH_3 สามารถแตกตัวได้เป็น NH_4^+ และ OH^-



$$(4.88 \times 10^{-4} - y) \quad (1.95 \times 10^{-3} + y) \quad y$$

$$K_b = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(1.95 \times 10^{-3} + y)(y)}{(4.88 \times 10^{-4} - y)}$$

$$y = 4.45 \times 10^{-6}$$

$$\therefore [\text{NH}_4^+] = 1.95 \times 10^{-3} + 4.45 \times 10^{-6} \cong 1.95 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 4.45 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1.95 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} L &= \frac{1}{1000 \times 1.5} [C_{\text{NH}_4^+} \lambda_{\text{NH}_4^+} + C_{\text{OH}^-} \lambda_{\text{OH}^-} + C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}] \\ &= \frac{1}{1000 \times 1.5} [1.95 \times 10^{-3} \times 73.4 + 4.45 \times 10^{-6} \times 198.6 + 1.95 \times 10^{-3} \times 41] \\ &= \frac{1}{1000 \times 1.5} [14.31 \times 10^{-2} + 8.84 \times 10^{-4} + 8.00 \times 10^{-2}] \end{aligned}$$

$$L = 1.49 \times 10^{-4} \text{ โหมห์}$$

เมื่อเติมติเตรนต์ 3.0 ลบ.ซม.

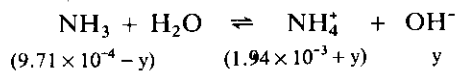
$$[\text{NH}_3] = \frac{0.1 \times 3.0 - 0.002 \times 100}{103}$$

$$= 9.71 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{NH}_4^+] = \frac{0.002 \times 100}{103}$$

$$= 1.94 \times 10^{-3} \text{ M}$$

NH_3 ที่เติมเกินลงไปสามารถแตกตัวได้เป็น NH_4^+ และ OH^-



$$(9.71 \times 10^{-4} - y) \quad (1.94 \times 10^{-3} + y) \quad y$$

$$K_b = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(1.94 \times 10^{-3} + y)(y)}{(9.71 \times 10^{-4} - y)}$$

$$= 8.92 \times 10^{-6}$$

$$\therefore [\text{NH}_4^+] = 1.94 \times 10^{-3} + 8.92 \times 10^{-6} \cong 1.94 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 8.92 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 19.4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

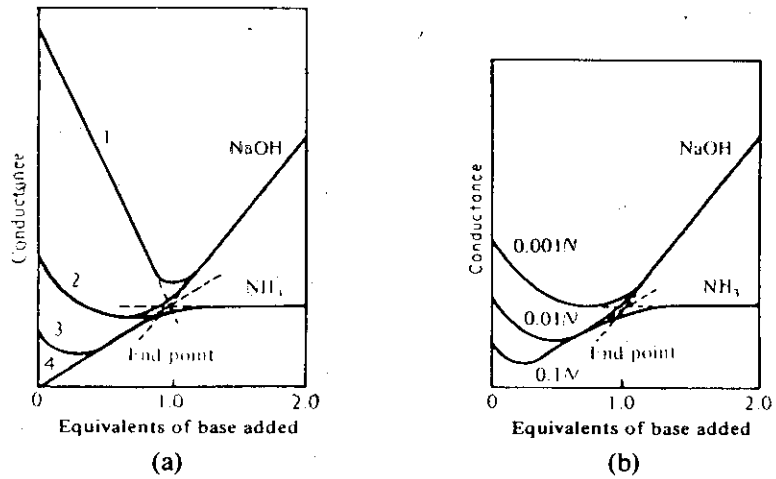
$$L = \frac{1}{1000 \times 1.5} [1.94 \times 10^{-3} \times 73.4 + 8.92 \times 10^{-6} \times 198.6 + 1.94 \times 10^{-3} \times 41]$$

$$= \frac{1}{1000 \times 1.5} [14.24 \times 10^{-2} + 1.77 \times 10^{-3} + 7.95 \times 10^{-2}]$$

$$L = 1.49 \times 10^{-4} \text{ ไมท์}$$

จะเห็นได้ว่า เมื่อเติมดิเตรนต์เกินจุดสมมูลจะคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้าได้คงที่จากการคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้า ณ จุดต่าง ๆ ของการดิเตรตเมื่อนำค่าต่าง ๆ ที่ได้มาสร้างดิเตรชันเคอร์ฟ จะได้กราฟดังแสดงในรูปที่ 6.10

4. การดิเตรตสารละลายกรดอ่อนด้วยเบสแก่ ค่าการนำไฟฟ้า ณ จุดต่าง ๆ ที่ทำการดิเตรตจะมีค่าการแตกตัวของกรดอ่อนเข้ามาเกี่ยวข้องด้วยเช่นเดียวกับการดิเตรตกรดอ่อนด้วยเบสอ่อน ลักษณะของกราฟจะมีความชันอย่างไรขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายและค่าคงที่ของการแตกตัวของกรด ถ้ากรดที่ใช้มีค่า K_a มาก ลักษณะของกราฟก่อนถึงจุดยุติจะเป็นเส้นตรงที่มีความชันมาก ทำให้ได้กราฟที่มีลักษณะเป็นตัว V หากจุดยุติได้ง่าย แต่ถ้ากรดมีค่า K_a น้อยกราฟก่อนถึงจุดยุติจะมีความชันน้อยและเคอร์ฟช่วงใกล้จุดยุติมีลักษณะเป็นเส้นโค้งมน หากจุดยุติได้ยากขึ้นดังแสดงในรูปที่ 6.11(a) ในกรณีที่ความเข้มข้นของสารละลายกรดอ่อนมีค่าสูง ลักษณะกราฟที่ได้มีความเป็นเส้นตรงได้มากกว่าสารละลายกรดอ่อนที่เจือจางทำให้หาจุดยุติได้ง่ายกว่า ในกรณีของกรดอะซิติกที่เจือจางมากถึง 0.001 M เส้นเคอร์ฟจะโค้งมากจนแทบหาจุดยุติไม่ได้ ดังแสดงในรูปที่ 6.11(b)



รูปที่ 6.11 การไตเตรตกรดอ่อนกับเบสแก่ (NaOH) หรือเบสอ่อน (NH_3)

(a) ผลของค่าการแตกตัวของกรดที่มีต่อไตเตรชันเคอร์ฟ

1. กรดที่ใช้คือ HCl
2. กรดที่มีค่า $\text{pK}_a = 3$
3. กรดที่มีค่า $\text{pK}_a = 5$
4. กรดที่มีค่า pK_a มากกว่า 7

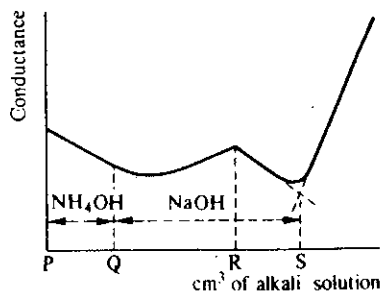
(b) การไตเตรตกรดอ่อนอะซิติก ($\text{pK}_a = 4.8$) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ด้วยเบสแก่ NaOH หรือเบสอ่อน NH_3

การหาจุดยุติของการไตเตรตกรดอ่อนด้วยเบสแก่จากเคอร์ฟ หาได้ยากกว่าการไตเตรตกรดอ่อนด้วยเบสอ่อนในข้อ 3 และมีข้อผิดพลาดเกิดขึ้นได้ง่าย มีวิธีหาจุดยุติให้ได้ผลถูกต้องสำหรับการไตเตรตชนิดนี้อยู่ 2 วิธี คือ

ก) ใช้การไตเตรตด้วยเบสอ่อนช่วย วิธีทำคือ ไตเตรตสารละลายกรดอ่อนด้วยเบสแก่แล้วสร้างไตเตรชันเคอร์ฟ จากนั้นให้นำกรดอ่อนปริมาตรเท่าเดิมไตเตรตกับเบสอ่อน แล้วสร้างไตเตรชันเคอร์ฟบนกราฟเดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 6.11(b) ช่วงของการไตเตรตก่อนถึงจุดยุติสำหรับการไตเตรตทั้ง 2 แบบ จะให้ลักษณะกราฟเหมือนกันเมื่อใช้แคทไอออนของเบสอ่อนและเบสแก่ที่มีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากันหรือใกล้เคียงกัน เช่น เบสแก่ควรใช้ KOH ($\lambda_{\text{K}^+}^0 = 74$) เบสอ่อนควรใช้ NH_4OH ($\lambda_{\text{NH}_4^+}^0 = 73$) สำหรับช่วงการไตเตรตเมื่อเกินจุดยุติแล้วกราฟที่ได้

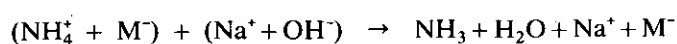
แตกต่างกัน การหาจุดยุติสามารถทำได้โดยลากเส้นตรงต่อจากเคอร์ฟที่ต่างกันหลังจุดยุติ ทั้งสองเคอร์ฟให้มาตัดกัน จุดตัดกันที่ได้คือจุดยุตินั่นเอง

ข) ใช้วิธีการไตเตรต 2 ขั้นตอน คือ ทำการไตเตรตสารละลายกรดอ่อนด้วยเบสอ่อนก่อนแล้วไตเตรตสารละลายนี้ต่อด้วยเบสแก่ ตัวอย่างเช่นไตเตรตสารละลายกรดแมนเดิลิก (mandelic acid) เข้มข้น 0.005 N ด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ก่อน จากนั้นไตเตรตต่อด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ลักษณะกราฟที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 6.12



รูปที่ 6.12 ไตเตรตกรดแมนเดิลิกด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ แล้วตามด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์

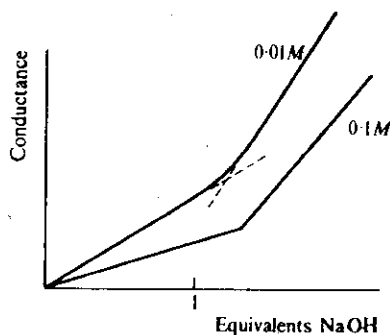
เริ่มต้นเมื่อไตเตรตสารละลายกรดแมนเดิลิกด้วย NH_4OH จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าการนำไฟฟ้าเล็กน้อยในช่วง PQ (ในรูปที่ 6.12) ไอออนที่มีอยู่ในสารละลายในขณะนี้เป็น $\text{NH}_4^+ + \text{M}^-$ (M^- = แมนเดเลตไอออน) เมื่อไตเตรตสารละลายต่อด้วย NaOH โซเดียมไฮดรอกไซด์จะทำปฏิกิริยากับกรดแมนเดิลิกต่อจนหมด แล้วจึงเกิดปฏิกิริยากับ NH_4^+ ให้ก๊าซ NH_3 เกิดขึ้น ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าการนำไฟฟ้าได้มากขึ้น



เมื่อ OH^- ทำปฏิกิริยากับ NH_4^+ หมดและเติม NaOH ต่อไปอีก ค่าการนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ การหาจุดยุติสามารถทำได้โดยต่อเส้นสัมผัสของเคอร์ฟมาตัดกันที่จุด S (ดังแสดงในรูปที่ 6.12) ปริมาตร NaOH ที่เติมลงไปจะสมมูลพอดีกับกรดอ่อนแมนเดิลิกนั่นเอง

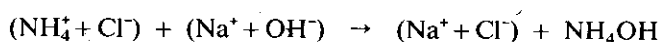
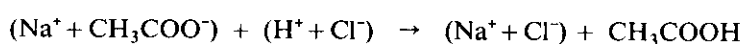
5. การไตเตรตสารละลายกรดอ่อนมากด้วยเบสแก่ กรดอ่อนมากจะมีการแตกตัวได้น้อย ($K_a = 10^{-10}$) ดังนั้น ค่าการนำไฟฟ้าเริ่มต้นจึงมีค่าน้อยมาก เมื่อทำการไตเตรตโดย

การเติมเบสแก่ลงไป ผลที่ได้คือเกลือของกรดอ่อนซึ่งแตกตัวได้มากกว่า ดังนั้น ค่าการนำไฟฟ้าจึงเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ในขณะที่เติมติเตรนต์ลงไป เมื่อทำการติเตรตถึงจุดยุติแล้วเติมเบสแก่ต่อไปอีกค่าการนำไฟฟ้าจะเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากเบสแก่ซึ่งทำให้ความเข้มข้นของกราฟมีมากกว่าช่วงก่อนถึงจุดยุติ ทั้งนี้เพราะค่าการนำไฟฟ้าเนื่องจากไอออน OH^- ที่เกินจุดสมมูลมีมากกว่าไอออนอื่น ๆ ลักษณะกราฟจึงมีรูปร่างดังแสดงในรูปที่ 6.13



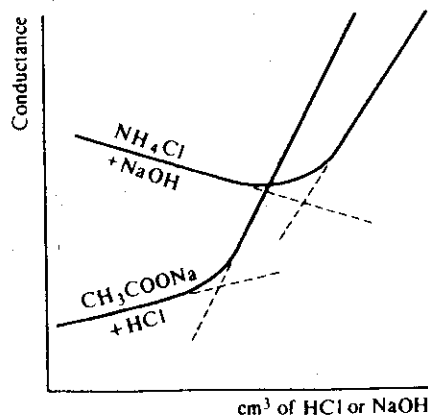
รูปที่ 6.13 การติเตรตกรดอ่อนมากด้วยเบสแก่

6. การติเตรตเกลือของกรดอ่อนหรือเบสอ่อนด้วยกรดแก่หรือเบสแก่ เกลือของกรดอ่อนมีฤทธิ์เป็นเบส และเกลือของเบสอ่อนมีฤทธิ์เป็นกรด จึงสามารถติเตรตด้วยกรดแก่และเบสแก่ได้ ตัวอย่างเช่น ติเตรตโซเดียมอะซิเตตด้วยกรดเกลือหรือติเตรตแอมโมเนียมคลอไรด์ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปฏิกริยาของการติเตรตที่เกิดขึ้น คือ



จะเห็นได้ว่าปฏิกริยาที่เกิดขึ้นมีลักษณะเหมือนกับเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนซึ่งกันและกัน คือ ไอออนของอะซิเตตแลกเปลี่ยนกับคลอไรด์ไอออน และแอมโมเนียมไอออนแลกเปลี่ยนกับโซเดียมไอออน ดังนั้น การติเตรตประเภทนี้จึงมีชื่อเรียกเฉพาะว่า การติเตรตแบบแลกเปลี่ยนไอออนหรือการติเตรตแบบแทนที่ (replacement or displacement titration) สำหรับการติเตรต CH_3COONa ด้วย HCl ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายเริ่มต้นเกิดขึ้นเนื่องจากไอออน Na^+ และ CH_3COO^- เมื่อทำการติเตรตด้วยกรดเกลือก่อนถึงจุดสมมูลค่าการนำไฟฟ้าจะค่อย ๆ

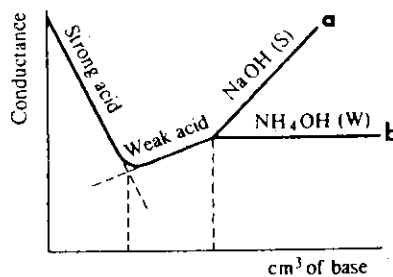
เพิ่มขึ้นทีละเล็กน้อย เพราะแอนไอออน CH_3COO^- ถูกเปลี่ยนเป็น Cl^- ซึ่ง Cl^- มีค่าการนำไฟฟ้าสมมูลสูงกว่า CH_3COO^- ส่วนการติเตรต NH_4Cl ด้วย NaOH ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายเริ่มต้นเกิดขึ้นเนื่องจากไอออน NH_4^+ และ Cl^- เมื่อทำการติเตรตยังไม่ถึงจุดสมมูล ค่าการนำไฟฟ้าจะค่อย ๆ ลดลง ทั้งนี้เพราะ NH_4^+ ถูกแทนที่ด้วย Na^+ ซึ่ง NH_4^+ มีค่าการนำไฟฟ้าสมมูลสูงกว่า Na^+ เมื่อทำการติเตรตเกินจุดสมมูลของการติเตรตทั้งสองแบบพบว่า ค่าการนำไฟฟ้ามีค่าสูงขึ้นเรื่อย ๆ เพราะติเตรนต์ที่เติมเกินจุดสมมูลสามารถแตกตัวเป็นไอออนได้ดี เนื่องจากเป็นกรดแก่หรือเบสแก่ทำให้มีค่าการนำไฟฟ้าสูงและเคอร์ฟมีความชันมากกว่าช่วงก่อนถึงจุดสมมูล ลักษณะของกราฟที่ได้จึงมีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 6.14 สำหรับช่วงใกล้ ๆ จุดสมมูลเคอร์ฟที่ได้มีความโค้งมนแทนที่จะเป็นเส้นตรง ทั้งนี้เพราะกรดอะซิติก (CH_3COOH) และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) ซึ่งเป็นผลผลิตของปฏิกิริยาเป็นกรดอ่อนและเบสอ่อนที่สามารถแตกตัวได้บ้าง ทำให้มีค่าการนำไฟฟ้าเนื่องจากไอออนที่แตกตัวนี้ ซึ่งมีผลทำให้เคอร์ฟที่ได้มีลักษณะโค้งมน ถ้าสมมติว่ากรดอะซิติกและแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ไม่สามารถแตกตัวได้เลย ลักษณะกราฟจะเป็นเส้นตรงสองเส้นตัดกัน ไม่มีส่วนโค้งมนเลยตามเส้นประในรูปที่ 6.14



รูปที่ 6.14 เคอร์ฟของการติเตรตแบบแทนที่ (replacement titration)

7. การติเตรตสารละลายผสมของกรดแก่กับกรดอ่อนด้วยเบสแก่หรือเบสอ่อน
ตัวอย่างการติเตรตสารละลายผสมของกรดแก่กับกรดอ่อน คือ การติเตรตสารละลายผสม

ของกรดเกลือกับกรดอะซิติก เมื่อเริ่มต้นทำการไตเตรต (ทำการไตเตรตก่อนถึงจุดสมมูล) เบสที่เติมลงไปจะทำปฏิกิริยากับกรดแก่ HCl ก่อน ทำให้ปริมาณ H_2O ลดลง ค่าการนำไฟฟ้าจึงลดลงเรื่อย ๆ จนถึงจุดสมมูลของกรด HCl เมื่อทำการไตเตรตต่อไป กรดอะซิติกจะเริ่มทำปฏิกิริยากับเบสทำให้เกิดเกลืออะซิเตตที่แตกตัวได้ จึงมีผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น เมื่อถึงจุดสมมูลของกรดอะซิติกแล้วเติมเบสต่อไปอีก พบว่าถ้าเบสที่นำมาใช้ไตเตรตเป็นเบสแก่ เช่น NaOH จะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว มีความชันมากกว่าการไตเตรตกรดอะซิติกเพราะเป็นการเพิ่มไอออน Na^+ และ OH^- ให้แก่สารละลาย ซึ่ง OH^- มีค่าการนำไฟฟ้าสมมูลสูง แต่ถ้าเบสที่นำมาใช้ไตเตรตเป็นเบสอ่อน เช่น NH_4OH จะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าเมื่อเกินจุดสมมูลของกรดอะซิติกคงที่ ดังแสดงในรูปที่ 6.15



รูปที่ 6.15 ไตเตรชันเคอร์ฟของการไตเตรตสารละลายผสมของกรดแก่กับกรดอ่อนด้วยเบสแก่ หรือเบสอ่อน

- a) ไตเตรนต์คือ เบสแก่ NaOH
- b) ไตเตรนต์คือ เบสอ่อน NH_4OH

คอนดักโตเมตริกไตเตรชัน ปฏิกิริยาการตกตะกอนและการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน

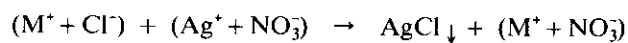
ปฏิกิริยาที่ให้ผลผลิตเป็นตะกอนที่ละลายน้ำยากหรือเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียร สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณโดยวิธีคอนดักโตเมตริกไตเตรชันได้ การวิเคราะห์จะให้ผลถูกต้องมากน้อยแค่ไหนขึ้นอยู่กับปัจจัยต่อไปนี้ คือ

1. สารที่ถูกไตเตรตและสารที่ใช้เป็นไตเตรนต์ควรเป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ เพราะถ้า

เป็นอิเล็กโทรไลต์อ่อนที่แตกตัวได้น้อยจะมีผลทำให้การเปลี่ยนแปลงค่าการนำไฟฟ้าค่อยเป็นค่อยไปทำให้หาจุดยุติได้ยาก

2. ความเข้มข้นของไอออนที่ถูกติเตตรและค่าผลคูณของการละลายของตะกอนหรือค่าการแตกตัวของสารประกอบเชิงซ้อนของผลิตภัณฑ์ มีส่วนสำคัญในการทำให้เส้นเคอร์ฟช่วงใกล้ ๆ จุดสมมูลมีความคมชัดมากน้อยเท่าไร ตะกอนหรือสารประกอบเชิงซ้อนที่แตกตัวได้ดีจะทำให้เคอร์ฟที่ได้มีลักษณะมนบริเวณใกล้ ๆ จุดยุติ ถ้ามีการแตกตัวได้น้อยเคอร์ฟจะเป็นเส้นตรงช่วงใกล้ ๆ จุดยุติทำให้หาจุดยุติได้ง่ายและถูกต้อง ตะกอนหรือสารประกอบเชิงซ้อนที่ทำให้การวิเคราะห์สามารถทำได้ผลดีควรมีการละลายไม่เกิน 0.1%

3. ปฏิกริยาการติเตตรแบบตกตะกอนหรือเกิดสารประกอบเชิงซ้อน มีลักษณะเหมือนกับเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกันขึ้น ดังนั้น ไอออนที่จะแทนที่กันหรือแลกเปลี่ยนกันในการติเตตรเพื่อทำให้เกิดตะกอนหรือสารประกอบเชิงซ้อนควรมีค่าการนำไฟฟ้าสมมูลต่างกัน เช่น สารตัวอย่างเกลือคลอไรด์ถูกติเตตรด้วยเงินไนเตรต ปฏิกริยาที่เกิดขึ้น คือ เงินไอออนจะเข้าแทนที่แคทไอออนของเกลือคลอไรด์แล้วเกิดเป็นตะกอนเงินคลอไรด์

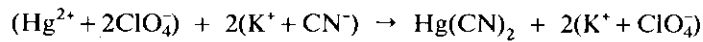


M^+ ที่ใช้ควรเป็นไอออนที่มีค่าการนำไฟฟ้าสมมูลแตกต่างจากค่าการนำไฟฟ้าสมมูลของ Ag^+ มาก ๆ เพราะถ้าแตกต่างกันน้อยจะมีผลทำให้มุมระหว่างเส้นเคอร์ฟ 2 เส้นมีค่ามากหาจุดยุติได้ยาก เมื่อเปรียบเทียบระหว่างเกลือ $LiCl$, KCl และ $NaCl$ ควรเลือกใช้เกลือ $LiCl$ มากกว่า เพราะ Li^+ มีค่าการนำไฟฟ้าสมมูลต่างจาก Ag^+ มากที่สุด คือ $\lambda_{Li^+}^0 = 39$, $\lambda_{Na^+}^0 = 50$, $\lambda_{K^+}^0 = 74$ และ $\lambda_{Ag^+}^0 = 62$

นอกจากปัจจัยดังกล่าวที่มีผลต่อความถูกต้องของการวิเคราะห์แล้วยังพบว่าความผิดพลาดในการหาจุดยุติอาจเกิดขึ้นได้เนื่องจาก

- ก) การเกิดตะกอนเกิดขึ้นได้ช้ามาก อาจทำให้เติมติเตตรนต์มากกว่าความเป็นจริง
- ข) ตะกอนที่เกิดขึ้นบางส่วนอาจเกาะติดที่ขั้วทำให้ค่าการนำไฟฟ้าที่วัดได้ไม่ถูกต้อง
- ค) ไอออนที่ยังไม่ถูกติเตตรบางส่วนอาจสอดแทรก (occlusion) อยู่ภายในตะกอนทำให้ใช้ติเตตรนต์น้อยกว่าความเป็นจริง

ตัวอย่างการทำคอนดักโตเมตริกดิเทรชันปฏิบัติการตกตะกอนได้แก่ การดิเทรต สารละลายคลอไรด์ด้วยเงินไนเตรต และตัวอย่างการทำคอนดักโตเมตริกดิเทรชันปฏิบัติการ การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้แก่ การดิเทรตไซยาไนด์ด้วยเมอร์คิวริกไนเตรต หรือ เมอร์คิวริกเปอร์คลอเรต

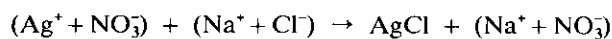


การวิเคราะห์วิธีคอนดักโตเมตริกดิเทรชันปฏิบัติการตกตะกอนและการเกิด สารประกอบเชิงซ้อนมีขอบเขตจำกัดและใช้ประโยชน์ได้น้อยกว่าการวิเคราะห์ของปฏิบัติการ กรด-เบส ทั้งนี้ เพราะไอออนต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องในปฏิบัติการตกตะกอนหรือปฏิบัติการ การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนมีค่าการนำไฟฟ้าน้อยกว่าไฮโดรเจนไอออนและไฮดรอกไซด์ ไอออนอยู่มาก ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าที่วัดได้มีค่าต่ำและเกิดการเปลี่ยนแปลงค่าการนำไฟฟ้า ระหว่างดิเทรตน้อย การดิเทรตจึงหาจุดยุติได้ไม่ชัดเจนเท่ากับการทำคอนดักโตเมตริก ดิเทรชันปฏิบัติการกรด-เบส

ตัวอย่างที่ 6.17 สารตัวอย่างโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 0.01 N จำนวน 50.0 ลบ.ซม. ถูกนำมา ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 250 ลบ.ซม. แล้วเจือจางให้เป็น 100 ลบ.ซม. ด้วยน้ำกลั่น จากนั้นนำมา ทำคอนดักโตเมตริกดิเทรชันด้วยการดิเทรตกับ 0.10 N เงินไนเตรต โดยใช้เซลล์ที่มีค่าคงที่ เท่ากับ 1.3 cm^{-1} จงคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้าเมื่อเติมดิเทรนต์ไปเท่ากับ 0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 7.0, 8.0 ลบ.ซม. และสร้างดิเทรชันเคอร์ฟจากผลที่คำนวณได้ (ไม่ต้อง คำนึงถึงการแก้ไขปริมาตร)

$$\text{กำหนดค่า } K_{sp}\text{AgCl} = 1.8 \times 10^{-10}$$

วิธีทำ ปฏิบัติการที่เกิดขึ้นในการดิเทรต คือ



เมื่อยังไม่เติมดิเทรนต์ AgNO_3 ($\text{AgNO}_3 = 0$ ลบ.ซม.)

$$\text{เริ่มต้นสารละลาย NaCl เข้มข้น} = \frac{0.01 \times 50.0}{100}$$

$$= 5.0 \times 10^{-3} \text{ N}$$

การนำไฟฟ้าของสารละลายเนื่องจากไอออน Na^+ และ Cl^- เท่านั้น
เกลือ NaCl แยกตัวได้หมด

$$\therefore [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ N}$$

จากสมการที่ 6.34 และตารางที่ 6.3

$$\begin{aligned} L &= \frac{C_N \Lambda}{1000\theta} = \frac{C_N}{1000\theta} [\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}] \\ &= \frac{5.0 \times 10^{-3}}{1000 \times 1.3} [50.1 + 76.4] \\ L &= 4.87 \times 10^{-4} \text{ โหมห์} \end{aligned}$$

เมื่อเติมดิเตรนต์ $\text{AgNO}_3 = 1.0$ ลบ.ชม. มีไอออนต่าง ๆ ในสารละลาย ดังนี้

$$\begin{aligned} [\text{Na}^+] &= \frac{0.01 \times 50.0}{101} \\ &= 4.95 \times 10^{-3} \text{ N} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{Cl}^-] &= \frac{0.01 \times 50.0 - 0.10 \times 1.0}{101} \\ &= 3.96 \times 10^{-3} \text{ N} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{NO}_3^-] &= \frac{1.0 \times 0.10}{101} \\ &= 9.9 \times 10^{-4} \text{ N} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} L &= \frac{1}{1000\theta} [C_{\text{Na}^+} \lambda_{\text{Na}^+} + C_{\text{Cl}^-} \lambda_{\text{Cl}^-} + C_{\text{NO}_3^-} \lambda_{\text{NO}_3^-}] \\ &= \frac{1}{1000 \times 1.3} [4.95 \times 10^{-3} \times 50.1 + 3.96 \times 10^{-3} \times 76.4 + 9.9 \times 10^{-4} \times 71.4] \\ &= \frac{1}{1000 \times 1.3} [0.248 + 0.303 + 0.0707] \\ L &= 4.78 \times 10^{-4} \text{ โหมห์} \end{aligned}$$

เมื่อเติมดิเตรนต์ $\text{AgNO}_3 = 2.0$ ลบ.ชม. มีไอออนต่าง ๆ ในสารละลาย ดังนี้

$$\begin{aligned} [\text{Na}^+] &= \frac{0.01 \times 50.0}{102} \\ &= 4.90 \times 10^{-3} \text{ N} \end{aligned}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0.01 \times 50.0 - 0.10 \times 2.0}{102}$$

$$= 2.94 \times 10^{-3} \text{ N}$$

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{0.10 \times 2.0}{102}$$

$$= 1.96 \times 10^{-3} \text{ N}$$

$$\therefore L = \frac{1}{1000 \times 1.3} [4.90 \times 10^{-3} \times 50.1 + 2.94 \times 10^{-3} \times 76.4 + 1.96 \times 10^{-3} \times 71.4]$$

$$= \frac{1}{1000 \times 1.3} [0.245 + 0.225 + 0.140]$$

$$L = 4.69 \times 10^{-4} \text{ โมล}$$

เมื่อเติมดิเตรนต์ $\text{AgNO}_3 = 3.0$ ลบ.ชม. มีไอออนต่าง ๆ ในสารละลายดังนี้

$$[\text{Na}^+] = \frac{0.01 \times 50.0}{103}$$

$$= 4.85 \times 10^{-3} \text{ N}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0.01 \times 50.0 - 0.10 \times 3.0}{103}$$

$$= 1.94 \times 10^{-3} \text{ N}$$

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{0.10 \times 3.0}{103}$$

$$= 2.91 \times 10^{-3} \text{ N}$$

$$L = \frac{1}{1000 \times 1.3} [4.85 \times 10^{-3} \times 50.1 + 1.94 \times 10^{-3} \times 76.4 + 2.91 \times 10^{-3} \times 71.4]$$

$$= \frac{1}{1000 \times 1.3} [0.243 + 0.148 + 0.208]$$

$$L = 4.61 \times 10^{-4} \text{ โมล}$$

เมื่อเติมดิเตรนต์ $\text{AgNO}_3 = 4.0$ ลบ.ชม. มีไอออนต่าง ๆ ในสารละลายดังนี้

$$[\text{Na}^+] = \frac{0.01 \times 50.0}{104}$$

$$= 4.81 \times 10^{-3} \text{ N}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0.01 \times 50.0 - 0.10 \times 4.0}{104}$$

$$= 9.62 \times 10^{-4} \text{ N}$$

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{0.10 \times 4.0}{104}$$

$$= 3.85 \times 10^{-3} \text{ N}$$

$$L = \frac{1}{1000 \times 1.3} [4.81 \times 10^{-3} \times 50.1 + 9.62 \times 10^{-4} \times 76.4 + 3.85 \times 10^{-3} \times 71.4]$$

$$= \frac{1}{1000 \times 1.3} [0.241 + 0.0735 + 0.275]$$

$$L = 4.53 \times 10^{-4} \text{ โมล}$$

เมื่อเติมดีเตรนต์ $\text{AgNO}_3 = 4.5$ ลบ.ชม. มีไอออนต่าง ๆ ในสารละลาย ดังนี้

$$[\text{Na}^+] = \frac{0.01 \times 50.0}{104.5}$$

$$= 4.78 \times 10^{-3} \text{ N}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0.01 \times 50.0 - 0.1 \times 4.5}{104.5} + \frac{K_{sp}}{[\text{Cl}^-]}$$

$$\therefore [\text{Cl}^-]^2 = 4.78 \times 10^{-4} [\text{Cl}^-] + 1.8 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Cl}^-]^2 - 4.78 \times 10^{-4} [\text{Cl}^-] - 1.8 \times 10^{-10} = 0$$

$$\therefore [\text{Cl}^-] = 4.785 \times 10^{-4} \text{ N}$$

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{0.10 \times 4.5}{104.5}$$

$$= 4.31 \times 10^{-3} \text{ N}$$

$$L = \frac{1}{1000 \times 1.3} [4.78 \times 10^{-3} \times 50.1 + 4.785 \times 10^{-4} \times 76.4 + 4.31 \times 10^{-3} \times 71.4]$$

$$= \frac{1}{1000 \times 1.3} [0.239 + 0.0366 + 0.308]$$

$$L = 4.49 \times 10^{-4} \text{ โมล}$$

เมื่อเติมติเตรนต์ $\text{AgNO}_3 = 5.0$ ลบ.ชม. (ที่จุดสมมูล) ในสารละลายจะมีไอออนต่าง ๆ ดังนี้

$$[\text{Na}^+] = [\text{NO}_3^-] = \frac{0.01 \times 50}{105} = 4.76 \times 10^{-3} \text{ N}$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1.8 \times 10^{-10}} \\ = 1.34 \times 10^{-5} \text{ N}$$

$$L = \frac{1}{1000 \times 1.3} [C_{\text{Na}^+} \lambda_{\text{Na}^+} + C_{\text{Cl}^-} \lambda_{\text{Cl}^-} + C_{\text{Ag}^+} \lambda_{\text{Ag}^+} - C_{\text{NO}_3^-} \lambda_{\text{NO}_3^-}] \\ = \frac{1}{1000 \times 1.3} [4.76 \times 10^{-3} \times 50.1 + 1.34 \times 10^{-5} \times 76.4 + 1.34 \times 10^{-5} \times 61.9 \\ + 4.76 \times 10^{-3} \times 71.4]$$

$$= \frac{1}{1000 \times 1.3} [0.238 + 0.001 + 0.0008 + 0.340]$$

$$L = 4.46 \times 10^{-4} \text{ โหม้}$$

เมื่อเติมติเตรนต์ $\text{AgNO}_3 = 5.5$ ลบ.ชม. ในสารละลายมีไอออนต่าง ๆ ดังนี้

$$[\text{Na}^+] = \frac{0.01 \times 50.0}{105.5} = 4.74 \times 10^{-3} \text{ N}$$

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{0.10 \times 5.5}{105.5} = 5.21 \times 10^{-3} \text{ N}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0.10 \times 5.5 - 0.01 \times 50.0}{105.5} + \frac{K_{sp}}{[\text{Ag}^+]}$$

$$[\text{Ag}^+]^2 = 4.74 \times 10^{-4} [\text{Ag}^+] + 1.8 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+]^2 - 4.74 \times 10^{-4} [\text{Ag}^+] - 1.8 \times 10^{-10} = 0$$

$$\therefore [\text{Ag}^+] = 4.744 \times 10^{-4} \text{ N}$$

$$L = \frac{1}{1000 \times 1.3} [C_{\text{Na}^+} \lambda_{\text{Na}^+} + C_{\text{NO}_3^-} \lambda_{\text{NO}_3^-} + C_{\text{Ag}^+} \lambda_{\text{Ag}^+}]$$

$$= \frac{1}{1000 \times 1.3} [4.74 \times 10^{-3} \times 50.1 + 5.21 \times 10^{-3} \times 71.4 + 4.744 \times 10^{-4} \times 6.19]$$

$$= \frac{1}{1000 \times 1.3} [0.237 + 0.372 + 0.0294]$$

$$L = 4.91 \times 10^{-4} \text{ โหม้}$$

เมื่อเติมติเตรนต์ $\text{AgNO}_3 = 6.0$ ลบ.ซม. ในสารละลายมีไอออนต่าง ๆ ดังนี้

$$[\text{Na}^+] = \frac{0.01 \times 50.0}{106} = 4.72 \times 10^{-3} \text{ N}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0.10 \times 6.0 - 0.01 \times 50.0}{106} = 9.43 \times 10^{-4} \text{ N}$$

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{0.10 \times 6.0}{106} = 5.66 \times 10^{-3} \text{ N}$$

$$L = \frac{1}{1000 \times 1.3} [4.72 \times 10^{-3} \times 50.1 + 5.66 \times 10^{-3} \times 71.4 + 9.43 \times 10^{-4} \times 61.9]$$

$$= \frac{1}{1000 \times 1.3} [0.236 + 0.404 + 0.0584]$$

$$L = 5.37 \times 10^{-4} \text{ โหม้}$$

เมื่อเติมติเตรนต์ $\text{AgNO}_3 = 7.0$ ลบ.ซม. ในสารละลายมีไอออนต่าง ๆ ดังนี้

$$[\text{Na}^+] = \frac{0.01 \times 50.0}{107} = 4.67 \times 10^{-3} \text{ N}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0.1 \times 7.0 - 0.01 \times 50.0}{107} = 1.87 \times 10^{-3} \text{ N}$$

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{0.10 \times 7.0}{107} = 6.54 \times 10^{-3} \text{ N}$$

$$L = \frac{1}{1000 \times 1.3} [4.67 \times 10^{-3} \times 50.1 + 1.87 \times 10^{-3} \times 61.9 + 6.54 \times 10^{-3} \times 71.4]$$

$$= \frac{1}{1000 \times 1.3} [0.234 + 0.116 + 0.467]$$

$$L = 6.28 \times 10^{-4} \text{ โหม้}$$

เมื่อเติมติเตรนต์ $\text{AgNO}_3 = 8.0$ ลบ.ซม. ในสารละลายมีไอออนต่าง ๆ ดังนี้

$$[\text{Na}^+] = \frac{0.01 \times 50.0}{108} = 4.63 \times 10^{-3} \text{ N}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0.10 \times 8.0 - 0.01 \times 50.0}{108} = 2.78 \times 10^{-3} \text{ N}$$

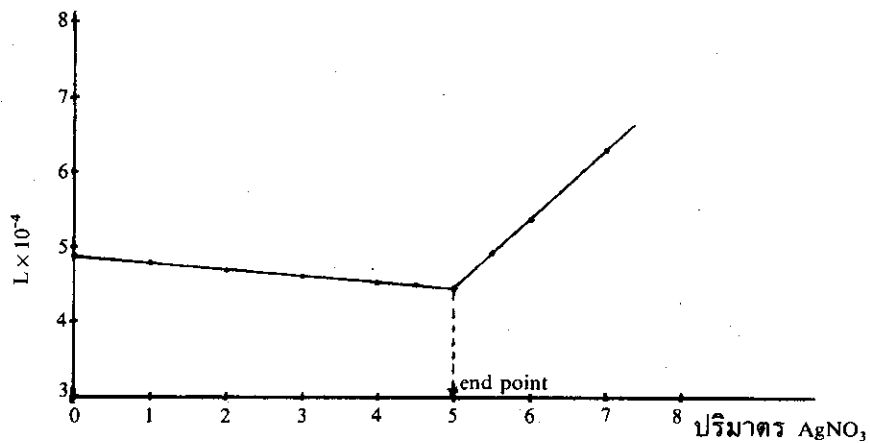
$$[\text{NO}_3^-] = \frac{0.1 \times 8.0}{108} = 7.41 \times 10^{-3} \text{ N}$$

$$L = \frac{1}{1000 \times 1.3} [4.63 \times 10^{-3} \times 50.1 + 7.41 \times 10^{-3} \times 71.4 + 2.78 \times 10^{-3} \times 61.9]$$

$$= \frac{1}{1000 \times 1.3} [0.232 + 0.529 + 0.172]$$

$$L = 7.18 \times 10^{-4} \text{ โหม้}$$

จากค่าการนำไฟฟ้าที่คำนวณได้ เมื่อนำมาสร้างติเตอรชันเคอร์ฟจะได้กราฟดัง
แสดงในรูปข้างล่างนี้



ติเตอรชันเคอร์ฟของการติเตอรสารละลายไซเดียมคลอไรด์เข้มข้น $5.0 \times 10^{-3} \text{ N}$
ด้วยสารละลายเงินไนเตรตเข้มข้น 0.10 N

แบบฝึกหัดบทที่ 6

1. ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลาย 0.1000 M KCl ที่ 25° C มีค่าเท่ากับ 1.58 มิลลิโม่ห์ จงคำนวณหาค่าคงที่ของเซลล์
2. โดยการใช้เซลล์ที่ใช้วัดค่าการนำไฟฟ้าของข้อ 1 จงคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายที่ประกอบด้วย 1.15×10^{-4} M NaCl และ 5.65×10^{-5} M K_2CrO_4
3. สารละลาย 20% HCl มีค่าการนำไฟฟ้าจำเพาะเท่ากับ $0.85 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ที่ 25° C จงหาค่าความต้านทานเมื่อเซลล์ที่ใช้วัดค่าการนำไฟฟ้ามีค่าคงที่เท่ากับ

a) 100 b) 20 c) 10 d) 1 และ e) 0.2 cm^{-1}
4. สารละลาย 0.1000 M KCl ถูกนำมาใส่ในเซลล์สำหรับวัดค่าการนำไฟฟ้า ปรากฏว่า ณ อุณหภูมิ 25° C วัดความต้านทานของเซลล์ได้เท่ากับ 910 ohms ถ้านำเซลล์อันเดียวกันนี้มาจุ่มลงในสารละลายที่มีค่าการนำไฟฟ้าจำเพาะที่ 25° C เท่ากับ $0.00532 \text{ mho cm}^{-1}$ จงหาว่าเซลล์นี้จะมีค่าความต้านทานเท่าไร
5. ที่อุณหภูมิ 25° C ค่าการนำไฟฟ้าสมมูลของสารละลาย NaI มีค่าดังนี้

ความเข้มข้น (โมล/ลบ.คม.)	Λ
0.0005	125.36
0.0010	124.25
0.0050	121.25

จงหาค่าการนำไฟฟ้าสมมูลเมื่อเจือจางถึงที่สุดของสารละลาย NaI

6. ที่อุณหภูมิ 25° C เซลล์ถูกใส่ด้วยสารละลาย 0.10 M KCl แล้วนำมาวัดความต้านทานได้เท่ากับ 484.0 ohms เมื่อนำเซลล์ชนิดนี้มาใส่สารละลาย NaCl บ้าง ปรากฏว่าได้ผลการทดลองดังนี้

ความเข้มข้น NaCl (M)	ความต้านทาน (ohms)
0.0005	10,910
0.0010	5,494
0.0020	2,772
0.0050	1,129

- a) จงคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้าสมมูล (Λ) ของสารละลาย NaCl แต่ละความเข้มข้น
 b) จงหาค่าการนำไฟฟ้าสมมูลเมื่อเจือจางถึงที่สุด โดยการพลอตกราฟระหว่าง Λ เทียบกับ \sqrt{C}
7. จากค่าการนำไฟฟ้าสมมูลเมื่อเจือจางถึงที่สุดของสารต่อไปนี้ จงหาค่าการนำไฟฟ้าสมมูลเมื่อเจือจางถึงที่สุดของ NH_4OH

$$\text{Ba(OH)}_2 : \Lambda_0 = 262.1$$

$$\text{BaCl}_2 : \Lambda_0 = 139.9$$

$$\text{NH}_4\text{Cl} : \Lambda_0 = 149.8$$

8. ค่าคงที่ของเซลล์สำหรับวัดค่าการนำไฟฟ้ามีค่าเท่ากับ 2.38 cm^{-1} ที่ 25° C เมื่อนำมาวัดค่าการนำไฟฟ้าของสารละลาย BaSO_4 ที่อิ่มตัว ปรากฏว่าวัดได้เท่ากับ 1.27 ไมโครโหมห์ จงคำนวณหาค่าผลคูณของการละลายของ BaSO_4
9. ค่าผลคูณของการละลายของเงินไอโอเดตที่ 25° C มีค่าเท่ากับ 3.1×10^{-8} จงหาว่าสารละลายอิ่มตัวของเงินไอโอเดตจะมีความต้านทานเท่าไร เมื่อเซลล์ที่วัดมีค่าคงที่เท่ากับ 0.2 cm^{-1}
10. ค่าการนำไฟฟ้าสมมูลของกรดอะซิติกเข้มข้น 0.002414 N ที่ 25° C มีค่าเท่ากับ 32.22 จงคำนวณหาองศาของการแตกตัวของกรดอะซิติกที่ความเข้มข้นนี้ และหาค่าคงที่ของการแตกตัว
11. กรดอะซิติกที่มีความหนาแน่น = 1.05 กรัม/ลบ.ซม. และน้ำหนักโมเลกุล = 60.05 จำนวน 6.00 ลบ.ซม. ถูกนำมาเจือจางให้เป็น 1 ลบ.ดม. ด้วยขวดวัดปริมาตร เมื่อนำสารละลายนี้มาวัดค่าการนำไฟฟ้าด้วยเซลล์ที่มีค่าคงที่เท่ากับ 1.25 cm^{-1} ปรากฏว่าได้ค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ 416 ไมโครโหมห์ จงคำนวณหาค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดอะซิติก

ตอบ 1.70×10^{-5}

12. สารละลาย 0.001 N HCl จำนวน 50.0 ลบ.ซม. ถูกนำมาติเตกรดด้วย 0.01 N KOH จงคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้าและความต้านทานของสารละลายหลังจากเติม 0.01 N KOH ไปเท่ากับ $0, 25, 50, 90, 100, 110, 150, 175$ และ 200% ของการติเตกรด (เมื่อถึงจุดสมมูลคิดเป็น 100%) สมมติว่าเซลล์ที่ใช้มีค่าคงที่เท่ากับ 0.2 cm^{-1} และสร้างกราฟของการติเตกรดนี้

13. จากโจทย์ลักษณะเดียวกับข้อ 12 สารละลายที่ถูกติเตรต คือ 0.1 N NH_4NO_3 จำนวน 100 ลบ.ซม. ถูกติเตรตด้วย 1.0 N KOH
14. ข้อมูลของการติเตรต 25.0 ลบ.ซม. ของโซเดียมอะซิเตต (เจือจางให้เป็น 300 ลบ.ซม.) ด้วย 0.0972 N HCl มีดังนี้

ปริมาตร HCl ที่ใช้	ค่าการนำไฟฟ้า (L) $\times 10^4$
1.0	3.32
15.0	3.38
20.0	3.46
45.0	4.64
50.0	5.85
55.0	7.10

จากข้อมูลนี้จงหาความเข้มข้นของโซเดียมอะซิเตตเป็นโมลาร์

15. จงวาดติเตรชันเคอร์ฟของการติเตรตสารต่อไปนี้

- a) ติเตรต $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ด้วย NaOH
 b) ติเตรต CuSO_4 ด้วย NaOH
 c) ติเตรต K_2CrO_4 ด้วย AgNO_3

16. ในการทำคอนดักโตเมตริกติเตรชันสารละลายกรดอะซิติกจำนวน 50 ลบ.ซม. ด้วย 0.100 M NaOH ได้ข้อมูลดังนี้

ปริมาตร NaOH ที่เติม (ลบ.ซม.)	L (μ mhos)
0	55
0.50	30
1.00	35
1.50	49
2.00	62
2.50	76
3.00	91

3.50	129
4.00	170
4.50	209
5.00	252
6.00	337

จากข้อมูลนี้จงคำนวณหาความเข้มข้นของกรดอะซิติก

ตอบ 6.00×10^{-3} M

17. สารละลาย NaOH ที่เจือจางจำนวน 100 ลบ.ซม. ถูกนำมาติเตรตด้วยสารละลาย 1.00 N HCl ได้ข้อมูลดังนี้

ปริมาตร HCl (ลบ.ซม.)	ความต้านทาน (ohms)
0.00	3175
1.00	3850
2.00	4900
3.00	6500
4.00	5080
5.00	3495
6.00	2733

จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารละลาย NaOH

ตอบ 0.0325 N

18. จงสร้างดิเรชันเคอร์ฟของการติเตรตต่อไปนี้ โดยการพลอตกราฟระหว่างค่าการนำไฟฟ้าจำเพาะ (k) กับปริมาตรของดิเตรนต์และใช้สมมติฐานต่อไปนี้ คือ
- 1) สารละลายที่ถูกติเตรตมีความเข้มข้น 1.00×10^{-3} F จำนวน 100 ลบ.ซม. ถูกติเตรตด้วยดิเตรนต์ที่เข้มข้น 1.00×10^{-2} F
 - 2) ไม่ต้องคำนึงถึงการเปลี่ยนแปลงปริมาตรในการติเตรต
 - 3) ให้ใช้ค่าการนำไฟฟ้าสมมูลเมื่อเจือจางถึงที่สุดแทนค่าการนำไฟฟ้าสมมูลของไอออนต่าง ๆ (ดูจากตารางที่ 6.3)

- a) ตีเตรต NaOH ด้วย HCl
- b) ตีเตรต Phenol ด้วย NaOH (K_a phenol = 1.0×10^{-10} และ $\lambda^0 = 30$)
- c) ตีเตรต NaOAc ด้วย HCl
- d) ตีเตรต HOAc ด้วย NaOH
- e) ตีเตรต HOAc ด้วย NH_3
- f) ตีเตรต AgNO_3 ด้วย NaCl
- g) ตีเตรต AgNO_3 ด้วย LiCl

19. ในการทำคอนดักโตเมตริกตีเตรชันสารละลายต่อไปนี้ โดยใช้เซลล์ที่มีค่าคงที่เท่ากับ 1.0 cm^{-1} ให้คำนวณหาค่าการนำไฟฟ้าของสารละลายเมื่อทำการตีเตรตไปเท่ากับ 0, 25, 45, 60, 75, 90, 95, 100, 105, 110, 125, 140, 155, 170 และ 200% ของการตีเตรต (เมื่อถึงจุดสมมูลคิดเป็น 100%) ให้คำนวณ 2 แบบ คือ เมื่อไม่คำนึงถึงการเปลี่ยนแปลงปริมาตร และเมื่อคำนึงถึงการเปลี่ยนแปลงปริมาตร และสร้างตีเตรชันเคอร์ฟทั้งสองบนกราฟเดียวกัน

- a) 125 ลบ.ซม. ของ 0.01 N CH_3COOH ถูกตีเตรตด้วย 0.85 N NH_4OH
- b) 50 ลบ.ซม. ของ 0.10 N AgNO_3 ถูกตีเตรตด้วย 0.2 N KCl
- c) 25 ลบ.ซม. ของ 0.25 N CH_3COOAg ถูกตีเตรตด้วย 0.25 N LiCl
- d) 25 ลบ.ซม. ของ 0.01 N HCl ผสมกับ 75 ลบ.ซม. ของ 0.1 N CH_3COOH ถูกตีเตรตด้วย 0.2 N NH_4OH
- e) 50 ลบ.ซม. ของ 0.01 N KI ถูกตีเตรตด้วย 0.125 N mercuric perchlorate
- f) 50 ลบ.ซม. ของ 0.1 N p-toluenesulfonic acid ผสมกับ 50 ลบ.ซม. ของ 0.2 N propanoic acid ถูกตีเตรตด้วย 0.50 N NaOH
- g) 50 ลบ.ซม. ของ 0.01 N NH_4OH ผสมกับ 30 ลบ.ซม. ของ 0.02 N CH_3COONa ถูกตีเตรตด้วย 0.5 N HCl